
ダイヤモンド表面における高温超伝導の実現

Realization of Superconductivity on the Diamond Surface

H30助自4

代表研究者	一ノ倉 聖	東京工業大学 理学院 助教
	<i>Satoru Ichinokura</i>	<i>Assistant Professor, School of Science, Tokyo Institute of Technology</i>
共同研究者	内橋 隆	物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクニクス研究拠点 グループリーダー
	<i>Takashi Uchihashi</i>	<i>Group leader, International Center for Materials Nanoarchitectonics, National Institute for Materials Science</i>
共同研究者	平原 徹	東京工業大学 理学院 准教授
	<i>Toru Hirahara</i>	<i>Associate professor, School of Science, Tokyo Institute of Technology</i>
共同研究者	長谷川 修司	東京大学 理学系研究科 教授
	<i>Shuji Hasegawa</i>	<i>Professor, School of Science, The University of Tokyo</i>
共同研究者	菅原 克明	東北大学 理学研究科 准教授
	<i>Katsuaki Sugawara</i>	<i>Associate professor, School of Science, Tohoku University</i>
共同研究者	高橋 隆	東北大学 理学研究科 教授
	<i>Takashi Takahashi</i>	<i>Professor, School of Science, Tohoku University</i>

Superconductivity is a phenomenon where electric resistance equals to zero. It takes place below the transition temperature(T_c). With the recent development of surface cleaning and epitaxial growth technology, high-temperature superconductivity is seem to be realized on the semiconductor surface with an ordered structure at the atomic level. In this research, we used surface controllability in ultra-high vacuum and the “*in situ*” measurements of the electrical resistance with cooling to develop superconductivity on the surface of wide-gap semiconductors such as strontium titanate(STO) and silicon carbide(SiC), as well as diamond.

High T_c is expected in diamond by inducing electrical holes without disorder of crystallinity by adsorbing organic molecules with high electronegativity. Firstly we evaluated the crystallinity at the atomic level on the surface of the diamond thin film. Then, it was found that the surface hydrogen termination was not sufficient and the surface is disordered in the epitaxially grown diamond thin films.

When the monolayer of iron selenide (FeSe) is grown on STO, T_c is enhanced from 8 K in the bulk form to more than 40 K. The interface is thought to be important for the increase in T_c . The authors investigated this system with careful treatment of the STO surface termination structure. Then, it became clear that superconducting gap changed depending on the surface termination structure by scanning tunnel spectroscopy. The authors also performed electrical transport measurements, which indicated that superconductivity is localized close to the interface.

The surface of silicon carbide can be graphenized, and its superconductivity has attracted much attention. We found that superconductivity occurs when calcium is intercalated in single layer graphene. It was also found that when niobium selenide was grown on graphene, superconductivity was maintained even with a single layer thickness, and it transitioned to “Bose metal state” in a weak magnetic field.

研究目的

超伝導は電気抵抗がゼロになる現象で、転移温度 (T_c) 以下の低温で発現する。 T_c は物質によって異なり、2019年9月現在、大気圧下では $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ が最高転移温度 (133 K) を持つ物質として報告されている。現在、超伝導は核磁気共鳴画像法 (MRI) や量子計算に用いられているが、低 T_c の物質が用いられているため、液体ヘリウムなどによる大掛かりな冷却装置の併用が必須である。常温超伝導物質が発見されればゼロロス送電などへの応用が爆発的に広がると考えられるため、1911年の Kamerlingh Onnes による発見以来、高温超伝導の探索は物性物理学の中心的なテーマの一つとして研究されている。

新規超伝導体探索においては焼結体などのバルク物質の合成が主な手法であるが、本研究では半導体表面、またはその上に作製できる超薄膜における超伝導に着目した。かつてそのような超伝導は低次元性のみが興味の対象であり、高温超伝導へつながるとは考えられていなかった。しかし最近、半導体表面ではエネルギーバンド湾曲や格子振動の影響によって高温超伝導が実現しうることが少しずつ明らかとなり始めた。本研究では、超高真空中での表面制御技術、及び「その場」で極低温に冷却し電気抵抗測定を行う技術を駆使し、表題であるダイヤモンドだけでなく、チタン酸ストロンチウムやシリコンカーバイドといったワイドギャップ半導体の表面に超伝導を発現させ、その性質を調べた。

概要

超伝導は電気抵抗がゼロになる現象で、転移温度 (T_c) 以下の低温で発現する。本研究では半導体表面、またはその上に作製できる超

薄膜における超伝導に着目した。近年、超高真空環境における表面清浄化と薄膜エピタキシャル成長技術が発達し、原子レベルの結晶構造を保った半導体表面ではバンド湾曲や格子振動の影響により高温超伝導が実現しうることが少しずつ明らかとなっている。本研究では、超高真空中での表面制御、及び「その場」で極低温に冷却し電気抵抗測定を行う技術を駆使し、表題であるダイヤモンドだけでなくチタン酸ストロンチウムやシリコンカーバイドといったワイドギャップ半導体の表面に超伝導を発現させ、その性質を調べた。

ホウ素ドープダイヤモンド薄膜は、成長ガスに含まれる水素が未結合手を終端することで表面まで良質な結晶性が保たれている。ホウ素の量を増やすとホールキャリアによる金属になり、低温で超伝導転移するようになる。ダイヤモンドのような硬い物質は潜在的に高い T_c が予想されるため盛んな研究が行われてきたが、実験的には T_c は10 K止まりであった。これは、過剰なホウ素による結晶性の乱れが原因であると考えられている。そのため、結晶性を保ちながらキャリアをドープすることで高い T_c が期待できる。電気陰性度の高い有機分子を吸着させることで、結晶性を乱すことなく表面近傍に高濃度のホールを蓄積できると考えられる。

本研究ではダイヤモンド薄膜の表面の原子レベルでの結晶性の評価から行った。すると、成長直後では表面の水素終端が十分でなく結晶性が保たれていないことがわかった。そこで後処理によって水素終端を完成させるために、超高真空中で加熱したダイヤモンド基板上に水素原子を流すための水素分子クラッキング機構を作製し、既存の超高真空チャンバーに接続した。研究期間内に水素終端の完全化と結晶性の回復はできなかったが、並行して有機分子の蒸着源の準備も行い、今後研究を継続し、

当初の目的を達するための足掛かりを得た。

チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3 : STO) は高温超伝導体薄膜成長基板として用いられてきた。最近、バルク結晶の場合には T_c が 8 K であるセレン化鉄 (FeSe) を STO 基板上に一層だけ成長させると、 T_c が 40 K 以上となることが明らかとなった。 T_c 上昇には界面が重要であると考えられているが、詳細はまだ明らかでない。転移温度の再現性が悪く、また、層数依存性も統一的な見解がなかった。筆者らは前処理温度のわずかな差異により酸素欠損量が変化し、STO 表面の終端構造が変化するために転移温度がばらついていると考え、終端構造を作り分けた上で FeSe を成長させ、超伝導特性の変化を観測した。すると表面終端構造に依存して価電子帯のエネルギーピーク位置が変化し、超伝導ギャップの大きさも異なることが明らかとなった。ピーク位置に対して超伝導ギャップの大きさをプロットすると、ドーム型の曲線を描いた。これは、単層 FeSe の超伝導には最適な電子供給量が存在し、終端構造によって STO からの電子供給量が変化してその値に到達しうるとを示している。

単層 FeSe において超高真空下での電気伝導測定で 100 K を超える T_c が観測されているが、転移による抵抗変化が小さく再現性が疑問視されている。これは導電性 STO 基板による問題であると考え、本研究では絶縁性の STO 基板を用い、加熱による酸素欠損も極力抑えた。さらに独立駆動 4 探針電気抵抗測定装置を用い、酸素欠損が生じた領域を避けて測定を行った。すると超伝導転移に伴って 2 k Ω に渡り電気抵抗が減少する様子を観測することができた。層数を増加させて同様の実験を行ったが転移温度には変化がなかった。このことは超伝導が FeSe と STO の界面のごく近傍に局在していることを示している。

シリコンカーバイドは表面をグラフェン化することができ、その超伝導は大きな注目を集めている。本研究では新たに単層グラフェンにカルシウムがインターカレートすると超伝導となることを見出した。また、セレン化ニオブをグラフェン上に成長させると単層厚さでも超伝導が保たれ、弱磁場中でボーズ金属という特殊な状態に転移することがわかった。

— 以下割愛 —